

COATED GLASS MATERIAL AND METHOD FOR SAID COATING

Publication number: JP2239135 (A)

Publication date: 1990-09-21

Inventor(s): JIYANNKUROODO WAYOWA; JIYANNMISHIERU DOYPOU
+

Applicant(s): GLAVERBEL +

Classification:

- international: B32B7/02; C03C17/36; C23C14/06; C23C14/08; C23C14/18;
C23C14/34; E06B3/67; G02B1/10; (IPC1-7): B32B7/02;
C03C17/36; C23C14/06; C23C14/34

- European: C03C17/36; C03C17/36B320; C03C17/36B339;
C03C17/36B342; C03C17/36B346; C03C17/36B352L;
C03C17/36B356; C23C14/08D; C23C14/08H; C23C14/08J;
C23C14/08L; C23C14/18B; E06B3/67F; G02B5/08M2S

Application number: JP19890345057 19891227

Priority number(s): GB1989000165 19890105

Also published as:

- JP2835532 (B2)
- FR2641272 (A1)
- US5153054 (A)
- SE8904230 (L)
- SE469522 (B)
- NO300171 (B1)
- NL8903148 (A)
- NL194913 (C)
- LU87645 (A1)
- GB2229738 (A)
- DK635689 (A)
- DK172762 (B1)
- DE3941026 (A1)
- DE3941026 (C2)
- CH679579 (A5)
- BE1002968 (A5)

<< | less

Abstract not available for JP 2239135 (A)

Abstract of corresponding document: **FR 2641272 (A1)**

L'invention se rapporte à un substrat portant un revêtement multi-couches comprenant une couche réflechissante d'argent prise en sandwich entre une sous-couche transparente et une couche de recouvrement transparente.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-239135

⑬ Int. Cl.⁵
 C 03 C 17/36
 B 32 B 7/02
 C 23 C 14/06
 14/34

識別記号

103

府内整理番号

8017-4C

6804-4F

8722-4K

8520-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)9月21日

審査請求 未請求 請求項の数 26 (全10頁)

⑮ 発明の名称 被覆ガラス材料及びその被覆方法

⑯ 特願 平1-345057

⑯ 出願 平1(1989)12月27日

優先権主張 ⑯ 1988年1月5日 ⑯ イギリス(GB) ⑯ 8900165.5

⑰ 発明者 ジャン-クロード・ワ ベルギー国ベ 6428 アン-シユル-ウール、シユマン、
ヨワ ドウルトル、ウール 153⑰ 発明者 ジャン-ミシェル・ド ベルギー国ベ 1060 ブリュッセル、リュ、サン-ベルナル
ユボウ ル 181⑯ 出願人 グラベルベル ベルギー国ベ 1170 ブリュッセル、ショセ、ド、ラ、イ
ユルブ 166

⑯ 代理人 弁理士 安達光雄 外1名

明細書

1. 発明の名称 被覆ガラス材料及びその被覆方法

2. 特許請求の範囲

1. 透明下部被覆及び透明上部被覆の間にサンディツチされた膜の反射層を有する多層被覆を担持するガラス材料の基体において、銀層に対する下部被覆が金属酸化物の少なくとも一つの層を有し、銀層に対する上部被覆が、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ビスマス、錫及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した犠性金属の酸化物の層(これは犠性金属の初期付着及びその酸化物への変換によって形成される)、1.5 nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層、及び酸化錫、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の層を最上部上被覆層を有することを特徴とする被覆基体。

2. 下部被覆が、酸化錫及び二酸化チタンから選択した金属酸化物の層を含有する請求項1記

載の被覆基体。

- 下部被覆が二つ以上の異なる金属酸化物を含有する請求項1又は2記載の被覆基体。
- 下部被覆が基体上に付着した二酸化チタンの層及び上記二酸化チタン上に付着した酸化錫の層を含有する請求項3記載の被覆基体。
- 犠性金属がチタンである請求項1~4の何れかに記載の被覆基体。
- 上部被覆の酸化亜鉛層が5~15 nmの範囲の厚さを有する請求項1~5の何れかに記載の被覆基体。
- 酸化亜鉛層が7~13 nmの範囲の厚さを有する請求項6記載の被覆基体。
- 下部被覆が銀層の直ぐ下に付着した酸化亜鉛の層を含む請求項1~7の何れかに記載の被覆基体。
- 酸化亜鉛の下被覆層及び上被覆層が相互に実質的に同じ厚さを有し、かかる厚さが5~14 nmの範囲である請求項8記載の被覆基体。
- 銀層が8~12 nmの範囲の厚さを有する請

求項1～9の何れかに記載の被覆基体。

11. 0.1未満の輻射率を有する請求項10記載の被覆基体。

12. 銀層に対する上部被覆及び下部被覆の各々の合計の厚さが3.0～4.5 nmの範囲である請求項1～11の何れかに記載の被覆基体。

13. 銀性金属層が2～12 nmの範囲の厚さに付着せしめられている請求項1～12記載の被覆基体。

14. 銀性金属層が2～3 nmの範囲の厚さに付着せしめられている請求項13記載の被覆基体。

15. 銀化錫が1.5～3.0 nmの範囲の厚さで下部被覆中に存在し、二酸化チタンが2～8 nmの厚さで下部被覆中に存在する請求項2～14の何れかに記載の被覆基体。

16. 上部被覆が酸化亜鉛層と前記最上層の間に付着させた酸化錫の層を含み、かかる最上層が二酸化チタンの層である請求項1～15の何れかに記載の被覆基体。

17. 二酸化チタンの最上層が8～15 nmの範囲

の厚さを有する請求項1～6記載の被覆基体。

18. 一面の周辺端縁に接着剤のテープを有し、前記面の残余部に請求項1～17の何れかに記載の被覆を有する被覆基体。

19. 基体が透明である請求項1～18の何れかに記載の被覆基体。

20. 被覆が、透明下部被覆及び透明上部被覆の間にサンドイッチされた銀の反射層を含有するガラス材料の基体上に多層被覆を付着させる方法において、銀層に対する下部被覆を金属酸化物の少なくとも一つの層を付着させることによつて形成し、銀層に対する上部被覆を、銀、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ビスマス、錫及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した銀性金属の層を付着させ、金属酸化物に変換し、1.5 nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層を付着させ、そして酸化錫、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン、及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の最上部被覆層を付着させること

によつて形成することを特徴とする方法。

21. 層を磁気的に増強されたスパッタリングによつて付着させる請求項20記載の方法。

22. スパッタリングが多重露極を使用する請求項21記載の方法。

23. 少なくとも二つの層を单一パスで付着させる請求項20～22の何れかに記載の方法。

24. 少なくとも一つの酸化物層を酸素含有雰囲気中で各金属の反応性スパッタリングによつて生成させる請求項20～22の何れかに記載の方法。

25. 被覆材料の層を付着させた後、基体の被覆面の周辺端縁部から除去し、次いで接着剤のストリップを上記端縁部に付与する請求項20～24の何れかに記載の方法。

26. 被覆材料の除去を研磨ミルで行う請求項25記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は被覆ガラス材料に関する。特に本発明はガラス上に規定された有利な順序で付着さ

せた材料の数層を含有する被覆に関する。

「ガラス材料 (glazing material)」なる表現はガラス技術の実施に当つて使用されるプラスチック又はガラス質材料のシートを表わすためここで使用する。かかるシートは殆どの場合透明であるが、それらは着色させることができ、そしてノブはそれらは半に半透明又は不透明でさえあらう。不透明ガラスパネルの例としては例えば内装仕切における透明パネルの下に接着するためのパネルを挙げることができ、この場合かかる下方パネルを通して見られない上方透明パネルの組織を再現することが望ましい。

ガラスシート及びパネルに対する広い範囲の用途は、個々の品質を改良するについてガラスの被覆にかなりの知識をもたらした。被覆は例えばガラス表面を保護するため、ガラスを着色するため、又はそれを横切つて導電性層を作るために設けることができる。

近年において、車両及びビルディングに使用するためのガラスに低輻射率及びノブは他の光

学的もしくはエネルギー透過もしくは反射性を与える多層被覆の選択にかなりの研究努力が払われて来た。

一つの目的は、太陽熱の侵入を妨害することなく、又両方向への光透過の高レベルを妨害せずに、パネルによつて包囲された空間内からの熱損失を被することにあつた。それを達成する一つの従来の提案された方法は、所望の結果を達成するため相互に補う材料の幾つかの薄層から作られた被覆を使用することによつて低遮光率品質を提供することにあつた。

要求される光学的特長の大部分は、赤外部分の大部分を反射しながら、スペクトルの可視部における放射線の大部分の透過を許容するよう充分に薄い層として付与した反射金属、例えば銀の單一被覆によつて原則的に得ることができる。しかしながら单独で使用したとき、かかる薄い金属層は大気中でやけを生じ、変色を与える、光透過を低下させ、破壊する傾向を与える。又強定された機械的強度のものであり、従つて特

は反射金属の下及びその上に両方で使用されている。又全体として被覆の個々の化学的、物理的又は光学的品質を維持するため、別の金属又は金属酸化物を酸化錫に加えるか又はその一部を置換する幾つかの提案が先になされた。しかしながら添加材料の選択、及びそれらをガラスに付与する順序には複雑な問題がある。何故なら選択した材料にとつて一つの品質を改良する傾向があるが一つ以上の他の品質を低下させる傾向があるからである。これはひいてはかかる他の品質についての悪い効果を修正するため更に別の層を要求することになる。

複合層の構造の代表例とその結果はヨーロッパ特許明細書(EP-A)第226993号に記載されている。これはガラス基材上の高透過率低遮光率被覆を記載しており、それは第一透明反射防止フィルムとして亜鉛及び錫を含有する合金の酸化反応生成物を含み、第一フィルム上に付着させたプライマー-フィルムとしての錆、プライマー上に付着させた透明赤外反射フィル

ムガラスパネルの縁での欠け及び摩耗を生ぜしめる傾向がある。

従つて磨耗に対して物理的に、そして腐蝕に対して化学的にそれを保護するように反射層と組合せて他の層を付与している。これらの別の層は、被覆されたガラスの光学的性質を著しく變わることのない材料から選択しなければならない。反射層に直ぐに隣接する層は金属酸化物の層が最も普通であり、時にはワニス、アラスチック層又は更に別のガラスシートの如き他の材料と組合せて用いられる。かかる隣接層は或る場合には、スペクトルの可視部分に対する非反射層として作用することによつて、光学的品質を改良するために使用されている。

最も普通に使用される被覆材料の一つには、反射金属層の両側上に被覆として付与された酸化錫がある。これは多くの要求品質を有え、又一概に安価である。それは(適切な厚さに付与されるならば)非反射層として特別に良好な光学的性質を有し、又隣接層に良く接合する。セ

ムとしての銀、銀上に付着させた第二の透明反射防止フィルムとしての亜鉛及び錫を含有する合金の酸化反応生成物及び保護被覆としての二酸化チタンを含んでいる。

両種の被覆がヨーロッパ特許明細書(EP-A)第104870号に記載されており、これにはその実施例1に順次酸化錫層、銀層、錫層及び更に別の酸化錫層で被覆したフロートガラスが記載されている。各酸化錫層は厚さ30~50nmであり、銀層は8~12nmであり、錫層は丁度1~5nmである。

ヨーロッパ特許明細書(EP-A)第275474号には高透過率、低遮光率加熱可能製品が記載されており、これは透明非金属基材、前記基材の面に付着させた亜鉛を含有する第一透明反射防止金属酸化物フィルム、前記反射防止金属酸化物層上に付着させた透明赤外反射金属フィルム、前記赤外反射金属フィルム上に付着させた金属含有プライマー層(この場合前記金属はチタン、ジルコニウム、クロム、亜鉛-錫合金及

びそれらの混合物からなる群から選択する)及び前記金属含有プライマー被覆層に付着させた亜鉛を含有する第二の透明反射防止金属酸化物フィルムを含有する。

かかる層を付与する確立された方法は膜板スパッタリングである。これはガラス面に被覆材料の層を与えるため代表的には0.3Pa台の非常に低圧で行われる。それは不活性条件下例えはアルゴンの存在下に行なうことができる、しかしその代りに酸素の如き反応性ガスの存在下に反応性スパッタリングとして行なうこともできる。

ヨーロッパ特許明細書(EP-A)第183052号には、ガラス材料の基体に合金の酸化物反応生成物を付与するように、酸素雰囲気中で錫及び亜鉛の合金の膜板ターゲットの反応性スパッタリングの使用が記載されている。

ヨーロッパ特許明細書(EP-A)第219273号(これは自動車の窓のための導電性被覆に大きく関係している)には、酸化亜鉛の如き非反射層を先づ付着させ、続いて透明銀層、導電性金

屬層(例えはチタンの層)、二酸化チタンの層及び第二の非反射層を付着させる被覆方法及びその製品を記載している。この方法において、非反射層は反応性スパッタリングで付着させている。

本発明は、腐蝕に対し銀を保護するばかりでなく、ガラス材料自体及び銀層の性質によりその上に与えられる如きガラスの光学的性質に悪影響をもたらすことのないように、銀反射層を有するガラスシートのための保護層の組合せを設ける問題の解決を目的としている。

本発明によれば透明下部被覆(undercoat)及び透明上部被覆(overcoat)の間にサンドイッチされた銀の反射層を含有する多層被覆を担持するガラス材料の基体を提供し、銀層に対する下部被覆は金属酸化物の少なくとも一つの層を含有し、銀層に対する上部被覆は、導電性金属の初期付着及びその酸化物への変換によって形成された、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ビスマス、錫及びそれらの二つ以上の混合物から

なる群から選択した導電性金属の酸化物の層、15nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層、及び酸化錫、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の最上部上部被覆(uppermost overcoating)層を含有する。

本発明は又ガラス材料の基体上に多層被覆を付着させる方法を提供し、この被覆は、透明下部被覆と透明上部被覆の間にサンドイッチされた銀の反射層を含有し、銀層に対する下部被覆は金属酸化物の少なくとも一つの層を付着させることによつて形成し、銀層に対する上部被覆は順次、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ビスマス、錫及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した導電性金属の層を付着させ、金属を酸化物に変換し、15nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層を付着させ、酸化錫、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の最上部上部被覆層を付着させること

によつて形成する。

本発明において規定した如き金属酸化物及び金属層の特別の組合せは従来の提案を越えた幾つかの重大な利点を提供する。例えはそれは、本明細書において後に詳述する如く、適切な厚さの前記下部被覆及び上部被覆の付与によつて悪い方法での実質的な影響を受けることなく残すことのできる望ましい光学的性質を有するガラス材料の被覆基体を提供する。本発明は更に、被覆基体の製造工程中のみならず被覆製品の寿命中にわたつて銀層の腐蝕に対する抵抗における差し改良を提供する。基体、そして大きな基体(例えは長さにおいて5mまでの)に対しても、その全面積にわたる被覆の均一性により、そして長い生産ラインにわたつて製品品質の一貫性によつて均一な品質の製品が得られる。被覆を付与する方法は容易に実施でき、要求される長い生産ラインを通つて信頼性をもつて再生産できる。

この改良は主として酸化亜鉛の小さい厚さを

確実にすることによつて達成されるように考えられる。上部被覆中の犠牲金属上の酸化亜鉛のこの薄層の位置も重要である。別の要因は酸化亜鉛が犠牲パリヤー層を通して拡散し、銀の不動態化を行なうことがある。又酸化亜鉛の存在は、犠牲金属の酸化が完了する間隔の酸化が避けられるように、犠牲金属の酸化を増強する。前記酸化亜鉛層は非常に緊密であり、大気酸素が銀層へと侵入することを実質的に防止するよう形成できる。

反応機構が何であれ、犠牲金属の全面積にわたる均一かつ完全な酸化を確実にすることによつて、本発明によつて規定した厚さ及び位置での酸化亜鉛の存在は、製品における所望の品質を達成する再現性ある手段を提供する。

本発明の利点は、二重窓ガラス単位を形成するため第二パネルと共にしばしば使用されるビルディングのための低輻射率ガラスパネルの場合特に著しい。しかしながら本発明は又反応パネル、自動車用窓及び鏡にも適用できる。

合な形は、水の如き冷却剤流体で内部的に冷却された回転中空シリンダーを含むロータリー装置である。金属及び金属酸化物の種々の組合せの付与を容易にするため多重隙間スパツターリング室が一般に好ましい。

各層の好ましい配備は、別々の階層が付着せしめられる種々の材料源を提供するような多重隙間スパツターリング室内で都合よく達成できる。酸化物が付着せしめられる順序は、各源をスパツターリング帯域中に配置する順序、及び階層を通るガラス材料の基体の移動方向によつて制御する。

单一パスで一つ以上の層を付着させることができ、スパツターリング装置の完全使用を与え、要求される被覆の迅速形成に有利である。金属又は金属酸化物の混合物の同時付着が同様に单一パスで行われる、しかしこの場合同時に活性化される二つ以上の異なる金属階層又は要求される金属の合金を含有する单一階層が源であることができる。

これらの異なる用途に対する被覆の主たる相違は銀層の厚さにある。反応パネルのための銀層の代表的な厚さは24~28nmの範囲にある。鏡は代表的には40nm以上の厚さを有する銀層を有する、そして低輻射率被覆に対しては、銀層の厚さは通常8~12nmの範囲である。自動車の窓の場合、犠牲金属の使用は又続く熱処理、例えばガラス質シートが受けることのある強化又は曲げ工程を通して銀層を保護するのを助ける。

本発明の最も広い用途は透明基体と組合せた形であり、ガラスが好ましいガラス材料である。

本発明のために好ましい付着方法は、磁気的に増強されたスパツターリングである。これは使用に当つて迅速で便利であるばかりでなく、厚さの均一性、層内の接着性、及び隣接層への接着により付着層へすぐれた物理的品質も与える。そのまま付与されるか又は金属酸化物を形成するため、求められる各金属の階層は、付着の要求段階で活性化される。階層の一つの特に好都

銀及び犠牲金属層はそれぞれ不活性雰囲気、例えばアルゴン中で付着させるべきである。他の層は酸化物をそのまま付着させることによつて作ることができる、或いは好ましくは酸素含有雰囲気中で各金属の反応性スパツターリングによつて作ることができる。スパツターリングのための加工圧力は0.15~0.70Paの範囲が好ましい。

酸素含有雰囲気中での金属のスパツターリングにおいて、酸化生成物が完全に酸化された状態で必ずしも得られない。生成物の少なくとも一部は亜酸化物として又は金属状態の形でさえ存在しうる。しかしながら反応性雰囲気中での統一の付着及び被覆したパネルの統一の熱処理が、先の付着中に形成された亜酸化物又は残存金属の酸化を完了させる傾向がある。

酸化に対し銀層を保護する目的のため作用する犠牲金属の場合において、これは酸化性雰囲気への統一で銀層中に酸化物へ変換される。これは通常大部分が続く金属酸化物の付着中に行

われるが、任意の続く熟処理中又は長期間の貯蔵中にも生ずる。銀をかく保護しないと、ガラス材料の被覆基体はその低反射率を失い、その高透過率が劇的に低下する。好ましい犠牲金属はチタンである、これは容易に酸化され、非常に低い吸光度の酸化物を形成する利点を有する。

本発明者等は、犠牲金属としてチタンの使用が銀の酸化に対する非常に有効なバリヤーを与えることを見出した。

被覆中に使用する材料の各々が、全体としての被覆の性質に寄与する光学的、化学的及び物理的性質を有する。集約的にはこの性質には、低反射率及び高光伝導ばかりでなく、常温及び高温の両方及び長期間にわたつての腐蝕に対する化学的抵抗を含む。物理的性質には良好な基体に対する及び相互に対する接着及び磨損、例えばチッピング又はフレーチング及び磨耗に対する良好な抵抗を含む。

光学的には各金属酸化物層は光及び熱放射線の良好な透過を可能にし、被覆層は熱放射線を反

作用する。

金属酸化物の最上層は高度に透明で非反射性であり、下層に対し、良好な耐化性及び耐候性を有する保護バリヤーを提供する。

下部被覆の透明金属酸化物層は酸化錫（これにはインジウム-錫酸化物、即ちインジウムでドープした酸化錫を含む）、二酸化チタン、酸化ビスマス、酸化アルミニウム又はこれらの酸化物の二つ以上の混合物から選択できる。異なる酸化物の複数の層としてそれは有利に存在できる。好ましい酸化物は酸化錫及び二酸化チタンである。好ましい一つの配量はガラス材料の基体上に付着させた二酸化チタンの層及び上記二酸化チタン上に付着させた酸化錫の層である。

本発明者は驚いたことに酸化亜鉛の層の存在が又該層の酸化を避けながら一方で犠牲金属の厚さにおける若干の減少を可能にすることを見出した。これは、犠牲金属がより容易に、完全にそして均一に酸化されるから高度の視感透過を達成するのを助長する。この利点は、上部

層する。

化学的の要求は、酸化に対する反射金属を保護することである。これは酸素の侵入を減じ又は除去する更に別の金属又は金属酸化物層内に反射金属を内包することによって部分的に達成され、反射金属が酸素に対して有するよりも大きな反応性を有する材料を含ませることによって部分的に達成される。

本発明による被覆において、各遮蔽層によつて与えられる性質には次のものを含む：

第一金属酸化物層は良好な光透過性を有し、化学的に不活性であり、物理的には基体との良好な接合を提供する。

反射金属は光透過を可能にしながら熱放射線の反射率を減ずる。

犠牲金属層は反射金属に対する保護層であり、それと接触するようになる酸素と反応する。

前述した既定された厚さを有する酸化亜鉛の上部被覆層は良好な光透過性を有し、又その下の層への酸素の侵入に対するバリヤーとしても

被覆の酸化物層の付着を実質的に純粋な酸素雰囲気中で行うとき最も著しい。

1989年1月5日付出版の英國特許出願第8900166.3号を優先権主張した本出願人の出願には、酸化亜鉛の層が銀の反射層の下の下部被覆中に含まれるような層の配置を記載し特許請求している。かかる酸化亜鉛層は、所望ならば、後述する条件の下に、本発明による被覆中に含めることができる。

上記被覆の犠牲金属層上の酸化亜鉛の層の有利な効果は、この酸化亜鉛層を本発明の本質的な特長にする。それにも拘らず、酸化亜鉛の一定の負の特長は、酸化亜鉛の全量をできる限り低く保つことを必要とする。例えば酸化錫と比較すると、酸化亜鉛は化学的抵抗に劣り、耐候性に劣る傾向がある。

例えば、酸化亜鉛の層を含む被覆は、たとえ不透明化層を酸化亜鉛の上に置いても、ガラス材料の基体の外面のために一般には使用できないことが知られている、何故ならばこれらの層

は大気条件に耐性がないからである。同じ問題が酸化亜鉛と酸化錫の混合物でも生ずる。かかる層は一般に密封された二重ガラスパネルの内面に使用するだけの用途を有するにすぎない。

ガラスパネルをPVBで複層すべきとき、酸化亜鉛の存在は複層体を接合するため使用する接着剤に問題を与える。これは、例えば酸化クロムの追加のそして相溶性接着層を介在させね限り、各層の分離を生ぜしめる。

酸化亜鉛は又接着剤を付与すべきであるガラスの縁で使用するのには不適当である。それは接着剤と反応する傾向があり、従つて除去すべきである。反射金属層は複層に強力に接着しない傾向があり、接着剤を付与する前に除去すべきである関連問題がある。従つて本発明の一つの実施形態は、接着剤のストリップを基体の一面の周辺に付与し、本発明により被覆を上記面の残部に付与して、周辺に酸化亜鉛層を有しないことを確実にしたようなガラス材料の被覆基体にある。この被覆及び接着剤ストリップ

の材料から比較的の嵩高い層を形成することである。これは安定で均一な層構造を有するための本発明の目的と矛盾するばかりでなく、層内に弱い物理的強さをもたらし、これが多分前述した低下した化学的抵抗の理由である。

従つて本発明は、上部被覆酸化亜鉛層の厚さを過剰するに当つて、隣接層に対し良好な保護を与えるのに要する最低の量と、被覆に物理的弱さと化学的反応性を導入することを避けるための最大量との間のバランスに衝突する。前述した如く、最大の許容しうる厚さは15 nmであり、好ましい下限は5 nmである。最も好ましい厚さは7~13 nmの範囲である。

上部被覆中の銀性金属上の酸化亜鉛層の外に、反射層のすぐ下で下部被覆中に被覆が酸化亜鉛層も含有するときには、前述した同日付出版に掲載している如く、被覆中の酸化亜鉛の存在の負の特長を最小にするように特に注意を払わなければならない。この配置において、上部被覆及び下部被覆酸化亜鉛層は実質的に同じ厚さを

の配置は、先づ基体の一面全体にわたつて本発明による被覆層を付着させ、次いで上記面の周辺端部から被覆層を除去し、最後に接着剤ストリップを端部に付与することによつて最も好都合に達成される。被覆層の除去は、比較的軟い酸化亜鉛が軟質潤滑剤として作用し、破り去られるのではなく延びて、除去装置を汚すようにとり去られる傾向があるので一定の問題を含んでいる。従つて被覆の端部を除去する確実な物理的方法が要求され、研磨ミルの使用が特に好ましい。

かかる接着剤を縁に設けたパネルは二重ガラス単位に使用する。有効な接着剤を設けることは、二つのパネル間に持続性の気密封止空間を確保するために重要であり、これも端部部分は接着剤ストリップの適用前に除去すべきである。

本発明に関して最も重要なことは、酸化亜鉛がアモルファスの形で付着するのであるが、それは例えばガラスに対して直角の方向で結晶成長を受ける傾向を有し、これによつて一定量

有するのが好ましく、両者は厚さ5~14 nmの範囲であるのが好ましい。

低反射率及び高光透過率を与えるため、好ましくは銀層の厚さは8~12 nmの狭い範囲内にあるべきである。この範囲未満であると赤外反射率が一般に不充分であり、それを越えると金属は光透過に大きすぎるバリアーを与える。上述した範囲内で、本発明の信頼性と再現性は0.1未満の反射率の達成を可能にする。

他の層の厚さについては、これらは、被覆基体に所望の光学的外観を与える組合された光学通路(各層に対する厚さと屈折率の積)を決定するについて、相互に関連して、及び銀と酸化亜鉛の層の厚さに関連して選択しなければならない。低反射率被覆のためには、できる限り中性の反射色彩を有する被覆が要件である、しかし他の色を好むときには青色味の外観である。更に弱い視感反射が高い視感透過率を得るために求められる。一般に要求される光学的性質は、被覆の何れかの側で30~45 nmの合計の厚さ

内で得られる、しかし異なる材料の異なる屈折率のため、一つの層の厚さを減することは、要求される色彩を回復するために一つ以上の他の層の厚さを調整する必要があることは理解すべきである。

犠牲金属層は2~12 nmの範囲での厚さのものが好み、そして或る場合には2~3 nmの範囲の厚さのものが好み。材料と接触するように透過する酸素と反応するに充分な材料を含むことと、要求される光透過性を維持するために充分な材料を含むこととの間のバランスに突き当る。本発明により達成できる金属層の小さい厚さはそのすぐ上にある酸化亜鉛層の存在からもたらされる。その金属状態においてはこの層は良好な光透過に対するバリアーの役を果し、従つて全体的な被覆の光透過率が許容限界内にあるべきときには最小の厚さを必要とする。しかしながらこの金属層の透過性は、それが酸化されたとき改良される。これは続く層の付与中に生じ、又基体のための曲げ処理及び/又は強

化処理の如き熱処理工程中にも生ずる。かかる後での熱処理を受けるときにはより厚い層例えば5~12 nmの層が推奨される。望ましくは犠牲金属の全部を酸化して、これによつて非反射性の光透過性金属酸化物の層を生ぜしめる。

下部被覆中の酸化錫及び二酸化チタンの相対的割合には一概に厳密な規制はない。多重階級スパッタリング装置を使用するに当つての実際的便利さは、それらが基体の単一パスと共に付着せしめられることを要求できる。本発明の一つの有利な実施態様において、酸化錫は下部被覆の大きな部分を占める。この例において酸化錫の厚さは1.5~3.0 nmの範囲であるのが好み、二酸化チタンの厚さは2~8 nmの範囲であるのが好み。前述した如く下部被覆における酸化錫は7~13 nmの厚さを有するのが好み。二酸化チタンは酸化錫よりも大なる屈折率を有するため、一つの酸化物の一部を他の酸化物で置換するに当つては、同じ光学的性質を与えるためには、二酸化チタンの厚さを

酸化錫の厚さの約7.5%とすべきである。

好みは上部被覆は、前記酸化亜鉛層及び前記最上部層の間に付着させた酸化錫の層を含有する、かかる最上部層は二酸化チタンである。必須ではないが上部被覆のこの更に別の中間層は被覆のすぐ下の層に磨耗に対する追加の保護を与え、上部被覆中の他の金属酸化物の厚さを比例的に減するならば、それは被覆の光学的性質を著しく変えることはない。高級密度、従つて良好な耐磨耗性の酸化錫層は高度に緻密な酸化チタン層よりも付着させることが容易である。

被覆積層の最上部上の保護被覆として付与するのが好みの二酸化チタンの最上部層は、望ましくは8~15 nmの厚さを有すべきである。

酸化亜鉛及び酸化錫は、相互に実質的に同じ屈折率を有する、従つて光学的見地から層の厚さにおいて何ら調整することなく相互に交換することができる。

被覆積層に当つて、それぞれの層の厚さの相対的割合を切り換えると最も厳別しうる光学的

差異は全体的な被覆の色彩における僅かな変化である。

本発明は青色反射色彩を有する被覆に対して約0.8の屈折率及び8.7%以下の光透過率を有するガラス材料の被覆基体を提供する。中性又は赤色赤色が求められるか又は許容されるときには約8.8%の大なる光透過率を得ることができる。これは従来技術の被覆ガラス基体の光学的性質を越えた著しい進歩を表わす。

本発明は大規模なときでさえも、かかる結果を均一かつ再現性が得られるという利点を提供する。特に本発明は大きなガラスシート(代表的には6 m × 3 m)の全般にわたつて8.7%の光透過率(青色赤色)を容易かつ再現性をもつて得ることができる。

製造時間中に、本発明は性質の容易な調整を製品化与えることを可能にする。これは所望される屈折率、視感透過及び反射彩色を得るために犠牲金属層の必要な厚さに開して最も表われる、何故なら本発明による上方酸化亜鉛層の存

在が、所望の性質を達成するために犠牲金属の正確な厚さに障害性を少なくするからである。

本発明を実施例を挙げて以下に説明する。

実施例 1

0.84の輻射率及び89%の光透過率を有する厚さ4mmのフロートガラスの窓ガラスパネルを処理室中に導入した、処理室は、それぞれチタン、錫、亜鉛、チタン及び錫のターゲットを有する5個の平らなマグネットロンスパッタリング源、入口及び出口ガスロック、ガラスのためのコンベヤー、電力源、スパッタリングガス入口及び排気出口を有していた。

室内の圧力は0.15Paに低下させた。パネルを活性化した第一チタン、錫及び亜鉛層を有するスパッタリング源中に送り、0.2Paの有効付着圧力で酸素ガスで冷間スパッタリングをし、二酸化チタン層、錫く酸化錫層及び酸化亜鉛層を基体上に付与した。次に酸素を排気し、基体を活性化された錫及び第二チタン源を有するスパッタリング源に戻した、しかしこの時スパッタ

味(青緑色)反射彩色を示した。その色指数し、a、b(米国20810、メリーランド州、シリバースプリング、リンデンラン24~31のGardner NeotecのPacific Scientific Divisionから入手したSpectrogard Color Systemカラリーメーターで被覆面で測定したハンター反射率)はレーベー約2.3、a=約-1.5、及びb=約-4であつた。この値はCIE D 65イルミネーションを用いて測定した。 $L_{F,0}=2.3$ の値から視感反射 R_L は約5.3%であることが計算できる。

これらの光学的性質を導るために必要な設定、特にチタン層の厚さの設定は容易に得られ、そしてこれらの性質を維持するために制御できた、かくして一連の生産実施中作られた全てのガラスパネルは要求された品質制御基準に合致した。

本実施例の改変において、特に曲げ及び/又は強化処理がガラスが受ける場合に特に好適である例において、上部被覆のチタン犠牲層の厚さを7nmに増大し、他の被覆層及び厚さは同じままにした。

ターリングガスとしてアルゴンを用い、錫像及びチタン層を付加し、スパッタリングガスとして酸素を用いて更始、錫、第一チタン源を通し、更に別の酸化亜鉛、酸化錫及び二酸化チタンの層を付加した。形成された被覆はガラス面から見て下記の組成を有していた:

下部被覆	
二酸化チタン	3 nm
酸化錫(SnO_2)	2.25 nm
酸化亜鉛	1.0 nm
反射層	
錫	1.0 nm

上部被覆	
二酸化チタンに変換するためのチタン	2.5 nm
酸化亜鉛	1.25 nm
酸化錫	1.0 nm
二酸化チタン	1.2 nm

被覆したガラスパネルはパネル(寸法6m×3m)の全面にわたつて約0.08の輻射率及び約87%の光透過率を有していた。被覆は青色

実施例 2

実施例1の改変において、実施例1と同じ装置で同様のガラスパネルを作つた、但し上層及び下層は下記の如く酸化錫の厚い層を有し、二酸化チタンの箇所層は無しにした:

下部被覆	
酸化錫	2.6 nm
酸化亜鉛	1.0 nm
反射層	
錫	1.0 nm

上部被覆	
二酸化チタンに変換するためのチタン	2.5 nm
酸化亜鉛	1.25 nm
酸化錫	2.5 nm

この被覆ガラスパネルは実施例1のそれと同じ均一光学的性質を有していたが、僅かに低下した耐磨耗性を有していた。

実施例 3

別の被覆ガラスパネルを実施例1と同じ装置で作つた、但しガラスと接して单一の比較的の厚

い酸化錫の層を有していた、即ち下記組成を有していた：

下部被覆

酸化錫 2.8 nm

酸化亜鉛 1.0 nm

反射層

銀 1.0 nm

上部被覆

二酸化チタンに変換するためのチタン 2.5 nm

酸化亜鉛 1.0 nm

酸化錫 1.0 nm

二酸化チタン 1.2 nm

この被覆ガラスパネルは、約 88% の光透過率及び約 0.08 の反射率を有していた、共にパネル全面 (6 m × 3 m) に共に均一であった。それは他の実施例よりも中性の反射彩色を有していた。ハンター反射指数 l 、 a 、 b は l = 約 2.2、 a = 約 -5、及び b = 約 -3 であった。この値 l = 2.2 から視感反射 R_L は約 4.8% であることが計算できる。

反射層

銀 1.0 nm

上部被覆

酸化物に変換するための不銹鋼 6 nm

酸化亜鉛 1.4 nm

二酸化チタン 1.0 nm

本明細書に記載した各被覆層の厚さの値は、米国ニュージャージー州フランダースの Rudolph Research によって作られたエリプソメーター AUTOREL II (商標) を用い Thin Film Phenomena (マツグローヒル発行) に K.L.Chopra によって記載された如き精円偏光測定法 (ellipsometric method) で測定した値である。この装置は He-Ne レーザー (ラムダ = 632.8 nm) を用い、測定は 7 度の入射角での反射でとった。

特許出願人 グラブルベル

代理人 安達光雄



同 安達



実施例 4

第二のチタン膜を 316 不銹鋼のターゲットで置換した以外は実施例 1 と同じ装置で更に別の被覆ガラスパネルを作つた。多層被覆は下記の組成及び厚さに付着した：

下部被覆

酸化錫 (SnO₂) 1.5 nm

酸化亜鉛 1.4 nm

反射層

銀 1.0 nm

上部被覆

酸化物に変換するための不銹鋼 8 nm

酸化亜鉛 1.4 nm

二酸化チタン 1.0 nm

本実施例の変更において、被覆は次の通り付着させた：

下部被覆

酸化錫 (SnO₂) 1.5 nm

酸化亜鉛 1.4 nm

酸化物に変換するための不銹鋼 2 nm

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)6月3日

【公開番号】特開平2-239135

【公開日】平成2年(1990)9月21日

【年通号数】公開特許公報2-2392

【出願番号】特願平1-345057

【国際特許分類第6版】

C03C 17/36

B32B 7/02 103

C23C 14/06

14/34

【F I】

C03C 17/36 8928-4G

B32B 7/02 103 9349-4F

C23C 14/06 8939-4K

14/34 8939-4K

学 総 指 正 書

平成8年8月14日

別 紙

特許請求の範囲

- 造明下部被覆及び透明上部被覆の間にサンドイッチされた層の反射層を含有する多層被覆を特徴とするガラス材料の基体において、底層に対する下部被覆が金属性化物の少なくとも一つの層を含有し、底層に対する上部被覆が、チタン、アルミニウム、不純物、ビスマス、銀及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した複数金属の焼成後の層(これは複数金属の初期付着及びその純化物への変換によって形成される)、1.5nm以下の厚さを有する酸化鉄鉱の層、及び酸化錫、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属性化物の層上部上部被覆層を含有することを特徴とする被覆基体。
- 下部被覆が酸化錫及び二酸化チタンから選択した金属性化物の層を含有する請求項1記載の被覆基体。
- 下部被覆が二つ以上の異なる金属性化物を含有する請求項1又は2記載の被覆基体。
- 下部被覆が基体上に付着した二酸化チタンの層及び自己二酸化チタン上に付着した銀(或の層)を含むする請求項5記載の被覆基体。
- 純チタンがチタンである請求項1～4の何れかに記載の被覆基体。
- 上部被覆の酸化鉄鉱層が5～15nmの範囲の厚さを有する請求項1～5の何れかに記載の被覆基体。
- 二酸化鉄鉱層が7～13nmの範囲の厚さを有する請求項6記載の被覆基体。
- 下部被覆が銀層の底で下部に付着した酸化鉄鉱の層を含む請求項1～7の何れかに記載の被覆基体。
- 酸化錫鉱の下部被覆及び上部被覆が相互に実質的に同じ厚さを有し、かかる層が5～14nmの範囲である請求項8記載の被覆基体。
- 銀層が8～12nmの範囲の厚さを有する請求項1～8の何れかに記載の被覆基体。
- 0.1～1.0nmの範囲を有する銀層10記載の被覆基体。

以 上

特許庁長官 聲

1. 事実との関係 特許出願人

平成1年特許第345057号

2. 両明の名称

被覆ガラス材料及びその被覆方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 グラブペル

4. 代 理 人

住 所 〒650 大阪市西区土佐堀1丁目6番20号
新栄ビル6階 TEL(06)441-1816

氏 名 (888) 井理士 安 道 光 雄

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

6. 補正の内容

別紙の通り。

12. 基盤に対する上部被覆及び下部被覆の各々の合計の厚さが3.0～4.5nmの範囲である請求項1～11の例れかに記載の被覆基体。
13. 鋼性金属層が2.1～2.3nmの範囲の厚さに付着せしめられている請求項1～12記載の被覆基体。
14. 鋼性金属層が2.3～3.0nmの範囲の厚さに付着せしめられている請求項1～3記載の被覆基体。
15. 鋼性金属層が1.0～3.0nmの範囲の厚さで下部被覆中に存在し、二酸化チタンが2.8nmの厚さで下部被覆中に存在する請求項2～14の例れかに記載の被覆基体。
16. 上熱被覆が氧化亜鉛層と鉄記録上層の間に付着させた酸化物の層を含み、かかる層上層が二酸化チタンの層である請求項1～15の例れかに記載の被覆基体。
17. 二酸化チタンの層上層が8.0～15.0nmの範囲の厚さを有する請求項1～16記載の被覆基体。
18. 一面の周辺端縁をとり、接着剤のストリップを有し、前記面の残余部に請求項1～17の例れかに記載の被覆を有する被覆基体。
19. 基体が透明である請求項1～18の例れかに記載の被覆基体。
20. 被覆が透明下部被覆及び透明上部被覆の間にサンドイッチされた底の反引層を含有し、ガラス材料の基体上に多層被覆を付着させる方法において、被覆に対する下部被覆を金属酸化物の少なくとも一つの層を付着させることによって形成し、底層に対する上部被覆を、順次、チタン、アルミニウム、不鏽鋼、ピスマス、銅及びそれらの二つ以上の複合物からなる層から構成した複性金属の層を付着させ、金属を酸化物に変換し、1.5nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層を付着させ、そして鉄ヒューム、酸化ピスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン、及びそれらの二つ以上の複合物からなる層から構成した金属酸化物の最上部被覆層を付着させることによって形成することを特徴とする方法。
21. 層を環状的に増強されたスパッタリングによって付着させる請求項20記載の方法。
22. スパッタリングが多層堆積を使用する請求項21記載の方法。
23. 少なくとも二つの層を並一バスで付着させる請求項20～22の例れかに記載の方法。
24. 少なくとも一つの酸化物層を、酸素含有雰囲気中で各金属の反応性スパッタリングによって生成させる請求項20～22の例れかに記載の方法。
25. 被覆材料の層を付着させた後、被覆全基体の無辺端縁部から除去し、次いで接着剤のストリップを上記端縁部に付与する請求項20～24の例れかに記載の方法。
26. 被覆材料の除去を研磨ミルで行う請求項2～6記載の方法。